

H 5336

H 15CD



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08G 18/18, C09J 175/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19122 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04982 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1996 (14.11.96) (30) Prioritätsdaten: 195 43 693.8 23. November 1995 (23.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Wolfgang [DE/DE]; Mettmannerstrasse 59, D-40233 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Neuss (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: SINGLE-COMPONENT POLYURETHANE REACTION ADHESIVE (54) Bezeichnung: EINKOMPONENTEN-POLYURETHAN-REAKTIONSKLEBSTOFF (57) Abstract <p>Disclosed is a single-component polyurethane reaction adhesive based on at least one polyisocyanate, at least one oligomer compound which is reactive to isocyanate groups, and at least one catalyst. The proposed adhesive is characterised in that it contains at least one tertiary amine with at least one functional group for incorporation as a catalyst in the polymer chain, which brings the setting time down, and the shelf life up, to acceptable levels. With known catalysts, either the setting time is too long for practical applications or the shelf life is too short.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Einkomponenten-Polyurethan-Reaktionsklebstoff auf der Basis mindestens eines Polyisocyanates, mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Oligomerverbindung und mindestens eines Katalysators beschrieben, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er mindestens ein tertiäres Amin mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in die Polymerkette als Katalysator enthält. Damit wird sowohl die Aushärtungszeit als auch die Lagerzeit akzeptabel. Bei Verwendung bekannter Katalysatoren ist entweder die Aushärtungszeit für praktische Anwendungen zu lang oder die Lagerstabilität zu gering.</p>		

"Einkomponenten-Polyurethan-Reaktionsklebstoff"

Die Erfindung betrifft einen Einkomponenten-Polyurethan-Reaktionsklebstoff mit endständigen NCO-Gruppen (1-K-PUR-Reaktionsklebstoff) auf der Basis mindestens eines Polyisocyanates, mindestens eines NCO-reaktiven Oligomers und mindestens eines Katalysators sowie seine Herstellung und Verwendung.

1-K-PUR-Reaktionsklebstoffe sind bekannt (siehe z. B. Habenicht, Gerd "Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen" 2. Auflage, 1990, Seiten 65 und 66). Sie enthalten üblicherweise aromatische Polyisocyanate und Polyole bzw. daraus hergestellte Prepolymere mit NCO-Gruppen und Katalysatoren sowie sonstige Additive. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit binden sie innerhalb von 10 bis 60 Minuten ab. Bei den Katalysatoren handelt es sich gewöhnlich um Zinn-Verbindungen und/oder tertiäre Amine in Konzentrationen von bis zu 1 Gew.-%. Höhere Katalysatorkonzentrationen führen in der Regel zu nicht-lagerstabilen Klebstoffen, weil auch Nebenreaktionen beschleunigt werden, die innerhalb weniger Monate die Viskosität unzulässig hoch ansteigen lassen. In der Regel sind die aromatischen 1-K-PUR-Reaktionsklebstoffe bräunlich oder sie werden im Laufe der Zeit braun, wenn sie auf aromatischen Isocyanaten beruhen. Außerdem müssen sie wegen der aromatischen Polyisocyanate und deren Dampfdruck sowie deren Toxikologie gekennzeichnet werden.

Es werden auch 1-K-PUR-Reaktionsklebstoffe aus aliphatischen Diisocyanaten genannt. Insbesondere wären Trimerisierungsprodukte von aliphatischen Diisocyanaten vorteilhaft, da sie nur geringe Anteile flüchtiger Isocyanate enthalten und deswegen toxikologisch weniger bedenklich sind und nicht gekennzeichnet werden müßten. Die aliphatischen Isocyanate haben jedoch den Nachteil, wesentlich langsamer zu reagieren als aromatische. Sie sind deswegen in der Praxis für viele Anwendungen nicht brauchbar.

- 2 -

Daraus ergibt sich als erfindungsgemäße Aufgabe, einen 1-K-Reaktionsklebstoff zu finden, der schneller reagiert als die bekannten Systeme, aber dennoch lagerstabil ist und sich auch bezüglich der übrigen Eigenschaften praktisch nicht verschlechtert, sondern möglichst noch verbessert, z.B. bezüglich der Toxikologie.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung von solchen tertiären Aminen als Katalysatoren, die sich mit den Polymerketten fest verbinden. Dann kann ihre Konzentration um ein Vielfaches erhöht werden, ohne daß man befürchten muß, sie könnten z. B. wie ein Weichmacher migrieren oder toxikologische Nachteile miteinbringen.

Der erfindungsgemäße 1-K-PUR-Reaktionsklebstoff ist also dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein tertiäres Amin mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in die Polymerkette als Katalysator enthält. Die Anzahl der funktionellen Gruppen des tertiären Amins ist vorzugsweise 2. Es sind aber auch 3 oder 1 funktionellen Gruppen pro tertiärem Amin möglich.

Die Anzahl dieser reaktiven tertiären Amine beträgt mindestens und vorzugsweise 1. Es können jedoch auch zweckmäßigerweise 2 verschiedene tertiäre Amine eingesetzt werden, die sich z. B. in ihrer Funktionalität unterscheiden. Die Anzahl der reaktiven tertiären Amine ist nach oben hin theoretisch unbegrenzt, praktisch sollte sie jedoch nicht größer als 5 sein. Das tertiäre Amin kann ganz oder teilweise durch eine quartäre Ammoniumverbindung ersetzt werden.

Die reaktiven tertiären Amine enthalten zweckmäßigerweise folgende funktionelle Gruppen: -OH, -SH, -COOH, -NCO, -NH₂ und -NHR, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 25 C-Atomen ist. Vorzugsweise werden Hydroxyl-Gruppen-haltige Amine eingesetzt. Konkrete Verbindungen sind: N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dimethyldiaminoethan, N-Methyldiethanolamin, N,N-dimethyl-2-(2-Dimethylaminoethoxy-)ethanol, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-diaminoethan-bisaminoethylether, N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl-)N-isopropanolamin, Tetramethyliminobispropylamin und N-(3-Dimethylaminopropyl-)N,N-diisopropanolamin.

- 3 -

Das reaktive tertiäre Amin sollte zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 g pro 100 g Prepolymer verwendet werden. Außerhalb dieser Bereichsangaben treten Nachteile auf, sei es, daß die Reaktivität deutlich nachläßt oder daß der Klebstoff spröde wird.

Aufgrund der hohen Katalysatorkonzentration reagieren auch aliphatische Isocyanat-Gruppen bei Raumtemperatur ausreichend schnell und sind überraschenderweise trotzdem lagerstabil.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Einkomponenten-PIR-Reaktionsklebstoffe können 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder 2 mehrfunktionelle aromatische und aliphatische Isocyanate und/oder daraus hergestellte oligomerisierte Produkte mit NCO-Gruppen eingesetzt werden.

Mit "mehrfunktionell" ist eine Funktionalität der Isocyanat-Komponente von größer als 1,0 gemeint. Die Isocyanat-Komponente kann auch ein Gemisch von Isocyanaten sein.

Vorzugsweise enthalten die geeigneten mehrfunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 5, vorzugsweise bis 4 NCO-Gruppen. Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate genannt Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H₁₂MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), gegebenenfalls in Mischung, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäurebis-isocyanatoethylester, ferner Polyisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung

- 4 -

von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Interesse verdienen teilweise verkappte Polyisocyanate, welche die Bildung selbstvernetzender Polyurethane ermöglichen, z.B. dimeres Toluylendiisocyanat, oder mit beispielsweise Phenolen, tertiärem Butanol, Phthalimid, Caprolactam partiell oder vollständig umgesetzte Polyisocyanate.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Isocyanatkomponente anteilsweise Dimerfettsäureisocyanat. Als Dimerfettsäure bezeichnet man ein Gemisch von überwiegend C₃₆-Dicarbonsäuren, das durch thermische oder katalytische Dimerisierung ungesättigter C₁₈-Monocarbonsäuren, wie Ölsäure, Tallölfettsäure oder Linolsäure, hergestellt wird. Derartige Dimerfettsäuren sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell erhältlich. Die Dimerfettsäure läßt sich zu Dimerfettsäureisocyanaten umsetzen. Technisches Dimerfettsäurediisocyanat besitzt im Mittel mindestens zwei und weniger als drei Isocyanatgruppen pro Molekül Dimerfettsäure.

Zur Herstellung von Diisocyanat-armen 1-K-PUR-Reaktionsklebstoffen eignen sich besonders zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate, z.B. das Isocyanurat von HDI und IPDI. Die Trimerisierungs-Reaktion läuft bekanntlich in Gegenwart geeigneter Trimerisierungskatalysatoren ab (siehe z.B. Kunststoff-Handbuch, Bd.7, Polyurethane, Seite 108). Besonders vorteilhaft sind Gemische aus Cyclotrimerisaten aus aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten, insbesondere Mischtrimerisate daraus.

Für den gleichen Zweck eignen sich auch die höheren Homologen des MDI mit 3 und mehr Isocyanat-Gruppen pro Molekül (= Polymer-MDI), welche z.B. durch destillative Entfernung des difunktionellen Isocyanats aus dem technischen MDI (= Roh-MDI) erhalten werden können. Gleiches gilt für das sogenannte Tri-MDI, dem 3-funktionellen Homologen des MDI.

Als mengemäßige Hauptkomponente der Polyisocyanate werden vorzugsweise höhere Homologe des MDI (Polymer-MDI) oder aliphatische Polyisocyanate,

- 5 -

insbesondere trimerisierte Diisocyanate und vor allem trimerisiertes HDI verwendet.

Es kann zweckmäßigerweise sein, oligomerisierte NCO-endständige Addukte aus den oben genannten Isocyanaten und Polyolen, Polyaminen oder Aminoalkoholen einzusetzen, insbesondere Addukte von aliphatischen Isocyanaten.

Als Polyole kommen vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 der zur Herstellung von hochmolekularen Verbindungen in der PUR-Chemie an sich bekannten organischen Polyhydroxyl-Verbindungen in Frage. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten Polyhydroxy-Polyether des Molekulargewichts-Bereichs von 60 bis 10 000, vorzugsweise 70 bis 6 000 mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige Polyhydroxy-Polyether werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen erhalten, z.B. von Wasser, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Rohrzucker, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin oder aliphatischer Amine wie n-Hexylamin oder 1,6-Diaminohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Geeignete Alkoxylierungsmittel sind insbesondere Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid.

Ebenso kommen für die Schaumstoff-Herstellung die üblichen Polyester-Polyole des Molekulargewichts-Bereiches von 400 bis 10 000 in Frage, wenn sie 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten. Geeignete Polyester-Polyole sind die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen der als Startermoleküle bereits beispielhaft genannten Art mit mehrbasischen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Polyole in Frage.

Verwendet werden können auch a) Partialester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit Polyhydroxyverbindungen sowie deren eth- oder propoxylierte Derivate, b) gesättigte und ungesättigte Fettalkohole, c) Stärke, Zucker und Cellulose sowie deren Derivate, d) Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Triglyceriden oder Fettsäureestern mit Alkoholen,

- 6 -

Carbonsäuren, Aminen und Wasser sowie entsprechende alkoxylierte Derivate und e) Ricinusöl oder Ricinusölderivate.

Anstelle von Alkoholen können auch mehrwertige primäre oder sekundäre Amine als Kettenbausteine eingesetzt werden, ebenso auch Aminocarbonsäuren und niedermolekulare Eiweißverbindungen. Konkret seien genannt: Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxybutylen-diamin - und zwar sowohl die Homo- als auch die Copolymere auf Basis dieser Monomeren - mit Molekulargewichten bis zu 5 000 (Jeffamine) bzw. Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Cystein, Cystin, Asparginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophon, ϵ -Amino-capronsäure, 11-Amino-undecansäure, 4-Amino-buttersäure, Mono- und Di-amino-naphthoesäure. Der Anteil dieser Stoffe sollte weniger als 20, vorzugsweise 10 Mol-% betragen, bezogen auf die Polyole.

Vorzugsweise werden als Polyole Polyether- und/oder Polyester-Polyole eingesetzt.

Zur Funktionalitätsbegrenzung können bis zu 30 % der NCO-Gruppen mit monofunktionellen Stoffen reagieren, insbesondere mit Mono-Alkoholen, -Aminen und - Carbonsäuren.

Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate mit Polyhydroxyfettsäuren umgesetzt werden, sollte das Äquivalent-Verhältnis von Isocyanat-Gruppen (NCO) zu Gruppen mit aktivem Wasserstoff (AKH) 2 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 0,6 : 1 betragen. Sofern neben den beschriebenen Reaktionen mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff noch eine Trimerisierung von überschüssigen Isocyanatgruppen gewünscht wird, kann das Verhältnis von NCO : aktivem Wasserstoff auch bis zu 5 : 1 betragen.

Der Isocyanat-Gehalt des erfindungsgemäßen Klebstoffes liegt im Bereich von 0,5 bis 20 g NCO/100 g Klebstoff, insbesondere von 1 bis 15 g NCO/100 g.

Neben den erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch die üblichen Katalysatoren verwendet werden, insbesondere folgende tertiäre Amine: Diazabicyclo-octan(Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-

- 7 -

dimethylaminopropylether, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), JeffcatTM, N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Geeignet sind auch 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin und N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol.

Neben den tertiären Aminen können noch weitere Katalysatoren zugesetzt werden, vor allem metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z.B. Di-n-octyl-Zinn-mercaptid, Dibutylzinn-maleat, -diacetat, -dilaurat, -dichlorid, -bisdodecyl-mercaptid, Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat oder Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbaminat. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO, TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Reaktionsklebstoff auch noch übliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoff-Fasern, Pigmente, Entschäumer, Haftvermittler, Weichmacher, Alterungsschutzmittel und CO₂-absorbierende bzw. adsorbierende Zusatzstoffe, z. B. Molekularsiebe und Kieselgel. Es können aber auch Stoffe hinzugefügt werden, die mit dem CO₂ chemisch reagieren, z. B. CaO.

Der erfindungsgemäße Reaktionsklebstoff hat bei Verarbeitungstemperatur eine mittellviskose bis pastöse Viskosität (ca. 200 bis 100 000 mPas), insbesondere eine mittellviskose bis dickflüssige Viskosität (ca. 200 bis 20 000 mPas). Die Viskosität ändert sich bei Lagerung nur unwesentlich, d.h. der Klebstoff ist dann noch brauchbar. Konkret ändert sich die Viskosität innerhalb von 4 Monaten bei 40 °C unter Feuchtigkeitsausschluß allenfalls im Bereich von -50 bis +100 %, insbesondere von -30 bis +50 %, insbesondere von -30 bis +50 %.

- 8 -

bezogen auf die Ausgangsviskosität. Die Viskosität wird mit einem Brookfield-Viskosimeter bestimmt.

Der erfindungsgemäße Reaktionsklebstoff hat NCO-Gruppen in solchen Mengen, daß sich nachträglich eine merkliche Verfestigung ergibt. Zweckmäßigerweise sollte der NCO-Gehalt in einem Bereich von 0,5 bis 20 g NCO pro 100 g Klebstoff liegen. Der NCO-Gehalt wird nach DIN 53185 und DIN 16945 bzw. nach ASTM-D 1638 bestimmt.

Der erfindungsgemäße Reaktionsklebstoff kann wie üblich hergestellt werden. Vorzugsweise wird die Herstellung so geführt, daß monomeren-arme Endprodukte erhalten werden.

Der erfindungsgemäße Reaktionsklebstoff hat folgende Vorteile:

1. Er härtet bei dünnem Auftrag sehr schnell aus, z. B. an Holz bei Raumtemperatur (20 °C) in ca. 3 bis 15 Minuten auch bei Verwendung von aliphatischen Polyisocyanaten.
2. Trotz der schnellen Aushärtung ist der Reaktionsklebstoff ausreichend lagerstabil, d. h. er verändert seine Viskosität innerhalb von -50 bis +100 %, vorzugsweise -30 bis +50 nicht, wenn er 4 Monate bei 40 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert wird.
3. Die physikalischen Eigenschaften des Reaktionsklebstoffes werden durch den Zusatz des reaktiven Katalysators praktisch nicht negativ verändert. Das gilt insbesondere für die Rheologie.
4. Es können glasklare PUR-Reaktionsklebstoffe hergestellt werden.
5. Der Klebstoff ist universell einsetzbar, da er auf vielen Substraten haftet.
6. Er ist weniger toxisch und eignet sich daher auch insbesondere als Klebstoff im Haushalt.

Aufgrund der obigen Vorteile ergeben sich für den erfindungsgemäßen 1-K-PUR-Reaktionsklebstoff Verwendungsmöglichkeiten als Klebstoff, Beschichtungsmasse oder Dichtstoff, insbesondere als Vielzweck-Klebstoff (Haushalts-Klebstoff), Montage-Klebstoff, Konstruktions-Klebstoff, Papier- und Verpackungs-Klebstoff, Folienkaschierklebstoff oder Schmelzklebstoff.

Die Erfindung wird nun im einzelnen durch folgende Beispiele erläutert:

I. Ausgangsstoffe:

1. Polyisocyanat

- a) Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat
- b) Desmodur DA: ein hydrophiles aliphatisches Polyisocyanat.

2. Polyol

- a) PEG 400: Polyethylenglykol, OHZ: 281,0
- b) PPG 400: Polypropylenglykol, OHZ: 263,0
- c) PolyTHF 650: Polytetrahydrofuran, OHZ: 168
- d) Desmophen C 200: Polycarbonat-Polyol.

3. Katalysator

- a) DBTL: Dibutylzinnlaurat
- b) BHPA: N,N-Bis(2-hydroxipropyl)-N,N-dimethyl-1,3-propandiamin

II. Herstellung von 1-K-PU-Reaktionsklebstoffen:

Aus den oben angegebenen Ausgangsstoffen werden in den in der Tabelle angegebenen Mengen (in g/100 g Prepolymer) auf folgende Weise Klebstoff hergestellt: Alle Komponenten werden unter Feuchtheitsausschluß 2 bis 3 Std. bei 70 bis 90 °C gerührt, bis der NCO-Gehalt sich nicht mehr ändert.

Der NCO-Gehalt wurde nach DIN 53185 und 16945 bzw. ASTM-D 1638 bestimmt.

III. Untersuchung der Klebstoffe

Nach der Konditionierung bei 23 °C werden die Proben folgendermaßen untersucht:

Die Zugscherfestigkeit (ZSF) wurde bestimmt, indem einschnittig überlappte Verklebungen von bei 23 °C/50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Buchensperrholz-Prüfkörpern hergestellt wurden, von denen nach 3 Tagen die Zerreißfestigkeiten mit einem Zugprüfgerät mit 50 mm/min gemessen wurden.

- 10 -

Die Abbindezeit wurde bestimmt, indem Prüfkörper wie bei der Zugscherfestigkeit beschrieben hergestellt und nach unterschiedlichen Zeiten davon die ZSF bestimmt wurde. Liegt die ZSF bei ca. 1 MPa, entspricht die bis dahin verstrichene Zeit der Abbindezeit.

Die Lagerstabilität wurde bestimmt, indem Proben der Klebstoffe bei 40 °C in geschlossenen Gefäßen gelagert wurden und nach bestimmten Zeitabschnitten die Viskosität bei 23 °C mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt. Sie zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren 1-K-PUR-Reaktionsklebstoffe auf der Basis von aliphatischen Polyisocyanaten erhalten werden, die sowohl bezüglich der Aushärtungszeit als auch der Lagerzeit akzeptabel sind. Bei Verwendung von bekannten Katalysatoren ist entweder die Aushärtungszeit oder die Lagerzeit akzeptabel, aber nicht beides.

Tabelle

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<hr/>										
Zusammensetzung										
1. Polyisocyanat										
a) TIHC	75,0	80,5	79,5	83,8	87,2	83,1	78,5	62,7	79,8	-
b) Desmodur DA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85,4
2. Polyol										
a) PEG 400	11,4	19,5	18,5	11,2	2,8	-	-	-	12,2	-
b) PPG 400	5,6	-	-	-	-	11,9	-	-	-	10,3
c) Poly THF 650	-	-	-	-	-	-	16,5	-	-	-
d) Desmophen C200	-	-	-	-	-	-	-	32,3	-	-
3. Katalysator										
a) DBTL	-	0,03	2,0	-	-	-	-	-	-	-
b) BHPA	-	-	-	5,0	10,0	5,0	5,0	5,0	3,0	4,3

Fortsetzung Tabelle siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle

	B e i s p i e l e									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4. Zusätze										
a) Aerosil 200	8,0	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-
b) Ruß	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eigenschaften										
1. Abbindezeit [Min]										
Holz/Holz	1700	780	20	10	5	12	-	-	10	-
2. Zugserfestigkeit in [N/mm ²]										
Holz/Holz	7,3	5,7	-	5,2	4,9	4,8	-	-	8,1	-
Holz/PVC	5,2	-	-	-	-	-	-	-	4,9	-
Holz/Alu	3,5	-	-	-	-	-	-	-	3,9	-
PMMA/PMMA	4,2	-	-	-	-	-	-	-	4,1	-
3. Lagerstabilität	gut*	gut*	schlecht**	gut*	gut*	gut*	gut*	gut*	gut*	gut*

* = Die Viskosität hatte in 4 Monaten bei 40 °C um weniger als 30 % zugenommen.

** = polymerisiert

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Einkomponenten-Polyurethan-Reaktionsklebstoff auf der Basis mindestens eines Polyisocyanates, mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Oligomerverbindung und mindestens eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein tertiäres Amin mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in die Polymerkette als Katalysator enthält.
2. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende funktionelle Gruppen des tertiären Amins: -OH, -SH, -COOH, -NCO und -NH₂, -NHR, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 25 C-Atomen ist.
3. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Anteil 1 bis 30, insbesondere 2 bis 10 g reaktives tertiäres Amin pro 100 g Prepolymer.
4. Reaktionsklebstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch höhere Homologe des MDI (Polymer-MDI) oder aliphatische Polyisocyanate, insbesondere trimerisierte Diisocyanate und vor allem trimerisiertes HDI als mengenmäßige Hauptkomponente der Polyisocyanate.
5. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Polyether- und/oder Polyester-Polyole als Polyole.
6. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine bei Verarbeitungstemperatur mittelviskose bis pastöse, insbesondere mittelviskose bis dickflüssige Viskosität.
7. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Änderung der Viskosität um -50 bis +100 %, insbesondere um -30 bis +50 %, bezogen auf die Ausgangsviskosität,

- 14 -

wenn man den Klebstoff 4 Monate bei 40 °C unter Feuchtigkeitsausschluß lagert.

8. Reaktionsklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen NCO-Gehalt von 0,5 bis 20 g NCO pro 100 g Klebstoff.
9. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsführung so wählt, daß man monomerenarme Endprodukte erhält.
10. Verwendung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klebstoff, Beschichtungsmasse oder Dichtstoff, insbesondere als Vielzweck-Klebstoff (Haushalts-Klebstoff), Montage-Klebstoff, Konstruktions-Klebstoff, Papier- und Verpackungs-Klebstoff, Folienkaschierklebstoff oder Schmelzklebstoff.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PLI/EP 96/04982

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/18 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 057 535 A (LIPATOVA TATYANA ESPEROVNA ET AL) 8.November 1977 siehe Ansprüche 1-4 siehe Spalte 1, Zeile 33 - Spalte 2, Zeile 7 siehe Spalte 10, Zeile 4 - Zeile 15 ---	1-10
X	DE 42 29 396 A (GLUNZ AG) 10.März 1994 siehe Ansprüche 1,3,4,10 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Spalte 4, Zeile 9 ---	1,2
A	US 4 722 969 A (HUYNH-TRAN TRUC-CHI ET AL) 2.Februar 1988 siehe Ansprüche 1,5 siehe Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 20 ---	1

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Februar 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

12. 03. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04982

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 360 642 A (CHANDALIA KIRAN B ET AL)</p> <p>1. November 1994</p> <p>siehe Ansprüche 1,2</p> <p>siehe Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 68</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentl. .ngen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4057535 A	08-11-77	DE 2617404 A	03-11-77
		FR 2350837 A	09-12-77
		GB 1489163 A	19-10-77

DE 4229396 A	10-03-94	BR 9305632 A	02-01-96
		CA 2122368 A	17-03-94
		WO 9405475 A	17-03-94
		EP 0618854 A	12-10-94

US 4722969 A	02-02-88	CA 1315037 A	23-03-93
		EP 0261515 A	30-03-88
		JP 63077920 A	08-04-88

US 5360642 A	01-11-94	AU 6907594 A	20-12-94
		WO 9427743 A	08-12-94
		US 5391614 A	21-02-95

A One-component Reactive Polyurethane Adhesive

This invention relates to an NCO-terminated one-component reactive polyurethane adhesive (1-C reactive PUR adhesive) based on at least one polyisocyanate, at least one NCO-reactive oligomer and at least one catalyst and to its production and use.

1-C reactive PUR adhesives are known (see, for example, Habenicht, Gerd **"Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen"**, 2nd Edition, 1990, pages 65 and 66). They normally contain aromatic polyisocyanates and polyols or NCO prepolymers produced therefrom, catalysts and other additives. In the presence of atmospheric moisture, they set in 10 to 60 minutes. The catalysts are usually tin compounds and/or tertiary amines used in concentrations of up to 1% by weight. Higher catalyst concentrations generally lead to unstable adhesives because they also accelerate secondary reactions by which viscosity is excessively increased within a few months. In general, aromatic 1-C reactive PUR adhesives are brownish in color or gradually turn brown where they are based on aromatic isocyanates. In addition, they have to be appropriately labelled on account of the aromatic polyisocyanates, their vapor pressure and their toxicology.

1-C reactive PUR adhesives of aliphatic diisocyanates are also known. Trimerization products of aliphatic diisocyanates would be particularly advantageous because they only contain small amounts of volatile isocyanates and, accordingly, would be toxicologically safe and would not have to be labelled. Unfortunately, aliphatic isocyanates have the disadvantage that they react far more slowly than aromatic isocyanates. Because of this, they are unsuitable for many practical applications.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a 1-C reactive adhesive which would react more quickly than the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

known systems, but which would nevertheless be stable in storage and would show hardly any deterioration, but rather an improvement, in their other properties, for example toxicology.

The solution provided by the invention is defined in the claims and consists essentially in the use as catalysts of tertiary amines which combine firmly with the polymer chains. The catalyst concentration can thus be increased several times without any danger of the catalyst migrating, for example, like a plasticizer or giving rise to toxicological disadvantages.

The 1-C reactive PUR adhesive according to the invention is thus characterized in that it contains at least one tertiary amine containing at least one functional group for incorporation in the polymer chain as catalyst. The number of functional groups in the tertiary amine is preferably two although three functional groups or just one functional group may also be present per tertiary amine.

The number of reactive tertiary amines is at least - and preferably - 1. However, two different tertiary amines differing, for example, in their functionality may also be effectively used. Theoretically, there is no upper limit to the number of reactive tertiary amines although, in practice, it should not be any greater than 5. The tertiary amine may be completely or partly replaced by a quaternary ammonium compound.

The reactive tertiary amines advantageously contain the following functional groups: -OH, -SH, -COOH, -NCO, -NH₂ and -NHR, where R is an alkyl group containing 1 to 25 carbon atoms. Amines containing hydroxyl groups are preferably used. Specific compounds are N,N-dimethyl ethanolamine, N,N-dimethyl diaminoethane, N-methyl diethanolamine, N,N-dimethyl-2-(2-dimethylaminoethoxy)-ethanol, N,N,N-trimethyl-N-hydroxyethyl diaminoethane bisaminoethyl ether, N,N-bis-(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamine, tetramethyl iminobispropylamine and N-(3-dimethylaminopropyl)-N,N-diisopropanolamine.

The reactive tertiary amine should advantageously be used in a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

quantity of 1 to 30 g and preferably in a quantity of 2 to 10 g per 100 g of prepolymer. Outside these ranges, disadvantages arise, i.e. there is either a distinct reduction in reactivity or the adhesive becomes brittle.

By virtue of the high catalyst concentration, even aliphatic isocyanate groups react sufficiently quickly at room temperature and, in spite of this, are surprisingly stable in storage.

1 to 5 and preferably 1 or 2 polyfunctional aromatic and aliphatic isocyanates and/or oligomerized products containing NCO groups obtained therefrom may be used to produce the one-component reactive PUR adhesive according to the invention. By "polyfunctional" is meant a functionality of the isocyanate component of greater than 1.0. The isocyanate component may even be a mixture of isocyanates.

Suitable polyfunctional isocyanates preferably contain on average 2 to at most 5 and preferably up to 4 NCO groups. Examples of suitable isocyanates are phenyl isocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), hydrogenated MDI (H₁₂MDI), xylylene diisocyanate (XDI), tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI), 4,4'-diphenyl dimethyl methane diisocyanate, di- and tetraalkyl diphenyl methane diisocyanate, 4,4'-dibenzyl diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, the isomers of toluene diisocyanate (TDI), optionally in admixture, 1-methyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethyl hexane, 1,6-diisocyanato-2,4,4-trimethyl hexane, 1-isocyanato-methyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl cyclohexane (IPDI), chlorinated and brominated diisocyanates, phosphorus-containing diisocyanates, 4,4'-diisocyanatophenyl perfluoroethane, tetramethoxybutane-1,4-diisocyanate, butane-1,4-diisocyanate, hexane-1,6-diisocyanate (HDI), dicyclohexyl methane diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, ethylene diisocyanate, phthalic acid-bis-isocyanatoethyl ester, polyisocyanates containing reactive halogen atoms, such as 1-chloromethylphenyl-2,4-diisocyanate, 1-bromomethylphenyl-2,6-diisocyanate, 3,3-bis-chloromethylether-4,4'-diphenyl diiso-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cyanate. Sulfur-containing polyisocyanates are obtained, for example, by reacting 2 moles of hexamethylene diisocyanate with 1 mole of thiodiglycol or dihydroxydihexyl sulfide. Other important diisocyanates are trimethyl hexamethylene diisocyanate, 1,4-diisocyanatobutane, 1,12-diisocyanatododecane and dimer fatty acid diisocyanate. Also of interest are partly masked polyisocyanates from which self-crosslinking polyurethanes can be formed, for example dimeric toluene diisocyanate, or polyisocyanates completely or partly reacted with, for example, phenols, tertiary butanol, phthalimide, caprolactam.

In one particular embodiment, the isocyanate component partly contains dimer fatty acid isocyanate. Dimer fatty acid is a mixture of predominantly C₃₆ dicarboxylic acids which is obtained by thermal or catalytic dimerization of unsaturated C₁₈ monocarboxylic acids, such as oleic acid, tall oil fatty acid or linoleic acid. Dimer fatty acids have long been known to the expert and are commercially available. The dimer fatty acid can be reacted to form dimer fatty acid isocyanates. Technical dimer fatty acid diisocyanate contains on average at least two and less than three isocyanate groups per molecule of dimer fatty acid.

Diisocyanates trimerized to isocyanurates, for example the isocyanurate of HDI and IPDI, are particularly suitable for the production of low-diisocyanate 1-C reactive PUR adhesives. It is known that the trimerization reaction takes place in the presence of suitable trimerization catalysts (see, for example, **Kunststoff-Handbuch, Vol. 7, Polyurethane, page 108**). Mixture of cyclotrimers of aliphatic and cycloaliphatic diisocyanates, more particularly mixed trimers thereof, are particularly advantageous.

The higher homologs of MDI containing three and more isocyanate groups per molecule (= polymer MDI) which may be obtained, for example, by removal of the difunctional isocyanate from the technical MDI (= crude MDI) by distillation are also suitable for the same purpose. The same applies to the so-called tri-MDI, the trifunctional homolog of MDI.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The principal component of the polyisocyanates in quantitative terms are preferably higher homologs of MDI (polymer MDI) or aliphatic polyisocyanates, more particularly trimerized diisocyanates and, above all, trimerized HDI.

It can be of advantage to use oligomerized NCO-terminated adducts of the above-mentioned isocyanates and polyols, polyamines or aminoalcohols, more particularly adducts of aliphatic isocyanates.

Preferably 1 to 5 and more preferably 1 to 3 of the organic polyhydroxyl compounds known per se in PUR chemistry for the production of high molecular weight compounds may be used as the polyols. Particularly suitable polyols are the polyhydroxypolyethers known per se which have a molecular weight of 60 to 10,000 and preferably 70 to 6,000 and which contain 2 to 10 hydroxyl groups per molecule. Polyhydroxypolyethers such as these are obtained in known manner by alkoxylation of suitable starter molecules, for example water, propylene glycol, glycerol, trimethylolpropane, sorbitol, cane sugar, aminoalcohols, such as ethanolamine or diethanolamine, or aliphatic amines, such as n-hexylamine, or 1,6-diaminohexane, or mixtures of such starter molecules. Suitable alkoxyating agents are, in particular, propylene oxide and optionally ethylene oxide.

The usual polyester polyols with molecular weights of 400 to 10,000 may also be used for the production of foams providing they contain 2 to 6 hydroxyl groups. Suitable polyester polyols are the reaction products known per se of excess quantities of polyhydric alcohols of the type already mentioned by way of example as starter molecules with polybasic acids such as, for example, succinic acid, adipic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid or mixtures of such acids.

Polycarbonate polyols may also be used.

It is also possible in accordance with the invention to use a) partial esters of saturated and unsaturated fatty acids with polyhydroxy compounds and ethoxylated or propoxylated derivatives thereof, b) saturated and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

unsaturated fatty alcohols, c) starch, sugar and cellulose and derivatives thereof, d) ring-opening products of epoxidized triglycerides or fatty acid esters with alcohols, carboxylic acids, amines and water and corresponding alkoxyated derivatives and e) castor oil or castor oil derivatives.

Instead of alcohols, polyfunctional primary or secondary amines may also be used as chain constituents. The same also applies to aminocarboxylic acids and low molecular weight protein compounds. Specific examples are polyoxyethylene, polyoxypropylene and polyoxybutylene diamine (both the homopolymers and the copolymers based on these monomers) with molecular weights of up to 5,000 (Jeffamine) and glycine, alanine, valine, leucine, cysteine, cystine, aspartic acid, glutamic acid, tyrosine, tryptophane, ϵ -aminocaproic acid, 11-aminoundecanoic acid, 4-aminobutyric acid, mono- and diammononaphthoic acid. The percentage content of these substances should be less than 20 mole-% and is preferably 10 mole-%, based on the polyols.

Polyether and/or polyester polyols are preferably used as the polyols.

In order to limit functionality, up to 30% of the NCO groups may react with monofunctional substances, more particularly with monoalcohols, monoamines and monocarboxylic acids.

Where the polyfunctional isocyanates are reacted with polyhydroxyfatty acids, the equivalent ratio of isocyanate groups (NCO) to groups containing active hydrogen (ACH) should be 2:1 to 0.5:1 and is preferably 1.5:1 to 0.6:1.

If, in addition to the described reactions with compounds containing active hydrogen, it is also desired to trimerize excess isocyanate groups, the ratio of NCO to active hydrogen may even be as high as 5:1.

The isocyanate content of the adhesive according to the invention is from 0.5 to 20 g NCO/100 g adhesive and, more particularly, from 1 to 15 g NCO/100 g.

Besides the catalysts according to the invention, the usual catalysts may also be used, including in particular the following tertiary amines:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diazabicyclooctane (Dabco), triethylamine, dimethylbenzylamine (Desmorapid DB, BAYER AG), bis-dimethylaminoethyl ether (Catalyst A I, UCC), tetramethyl guanidine, bis-dimethylaminomethyl phenol, 2,2'-dimorpholinodiethyl ether, 2-(2-dimethylaminoethoxy)-ethanol, 2-dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl ether, bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N,N-dimethyl piperazine, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), Jeffcat™, N,N,N,N-tetramethylbutane-1,3-diamine, N,N,N,N-tetramethylpropane-1,3-diamine, N,N,N,N-tetramethylhexyl-1,6-diamine.

The catalysts may also be present in oligomerized or polymerized form, for example as N-methylated polyethyleneimine.

Other suitable catalysts are 1-methyl imidazole, 2-methyl-1-vinyl imidazole, 1-allyl imidazole, 1-phenyl imidazole, 1,2,4,5-tetramethyl imidazole, 1-(3-aminopropyl)-imidazole, pyrimidazole, 4-dimethyl aminopyridine, 4-pyrrolidinopyridine, 4-morpholinopyridine, 4-methylpyridine and N-dodecyl-2-methyl imidazole.

Besides the tertiary amines, other catalysts may be added, including above all organometallic compounds, such as tin(II) salts of carboxylic acids, strong bases, such as alkali metal hydroxides, alcoholates and phenolates, for example di-n-octyl tin mercaptide, dibutyl tin maleate, diacetate, dilaurate, dichloride, bisdodecyl mercaptide, tin(II) acetate, ethyl hexoate and diethyl hexoate or lead phenyl ethyl dithiocarbamate. Suitable trimerization catalysts are DABCO, TMR-2, etc. (Air Products) which are quaternary ammonium salts dissolved in ethyl glycol.

In addition, the reactive adhesive according to the invention may also contain typical additives such as, for example, fibrous fillers, pigments, defoamers, coupling agents, plasticizers, antiagers and CO₂-absorbing or adsorbing additives, for example molecular sieves and silica gel. However, substances which react chemically with CO₂, for example CaO, may also be added.

The reactive adhesive according to the invention has a medium to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

paste-like viscosity (ca. 200 to 100,000 mPas) and, more particularly, a medium to thick viscosity (ca. 200 to 20,000 mPas) at its application temperature. The viscosity of the adhesive changes little in storage, i.e. the adhesive remains usable. Specifically, the viscosity of the adhesive changes by at most -50 to +100% and, more particularly, by only -30 to +50%, based on the initial viscosity, after storage for 4 months at 40°C in the absence of moisture. The viscosity of the adhesive is measured with a Brookfield viscosimeter.

The reactive adhesive according to the invention contains NCO groups in such quantities that significant hardening subsequently occurs. The NCO content should advantageously be in the range from 0.5 to 20 g NCO per 100 g adhesive, as determined in accordance with DIN 53185 and DIN 16945 or ASTM-D 1638.

The reactive adhesive according to the invention may be produced in the usual way. Its production is preferably controlled in such a way that low-monomer end products are obtained.

The reactive adhesive according to the invention has the following advantages:

1. It cures very quickly when applied in a thin layer; on wood for example, it cures in about 3 to 15 minutes at room temperature (20°C), even where aliphatic polyisocyanates are used.
2. Despite its rapid curing, the reactive adhesive is sufficiently stable in storage, i.e. its viscosity changes by only -50 to +100% and preferably by only -30 to +50% after storage for 4 months at 40°C in the absence of moisture.
3. The physical properties of the reactive adhesive are not adversely affected by the addition of the reactive catalyst. The same applies to its flow properties.
4. Glass-clear reactive PUR adhesives can be produced.
5. The adhesive is universally usable because it adheres to many substrates.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. The adhesive is non-toxic and is therefore particularly suitable as a household adhesive.

By virtue of the advantages mentioned above, the 1-C reactive PUR adhesive according to the invention may be used as an adhesive, as a coating composition or as a sealant, more particularly as a multipurpose adhesive (household adhesive), assembly adhesive, structural adhesive, paper and packaging adhesive, film lamination adhesive or hotmelt adhesive.

The invention is illustrated by the following Examples.

I. Starting materials

1. Polyisocyanate

- a) Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurate
- b) Desmodur DA: a hydrophilic aliphatic polyisocyanate.

2. Polyol

- a) PEG 400: polyethylene glycol, OH value 281.0
- b) PPG 400: polypropylene glycol, OH value 263.0
- c) PolyTHF 650: polytetrahydrofuran, OH value 168
- d) Desmophen C 200: polycarbonate polyol.

3. Catalyst

- a) DBTL: dibutyl tin laurate
- b) BHPA: N,N-bis-(2-hydroxypropyl)-N,N-dimethyl-1,3-propanediamine

II. Production of 1-C reactive PU adhesives:

Adhesives are produced as follows from the above-mentioned starting materials used in the quantities shown in the Table (in g/100 g prepolymer): all the components are stirred for 2 to 3 hours at 70 to 90°C in the absence of moisture until there is no further change in the NCO content.

The NCO content was determined in accordance with DIN 53185 and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIN 16945 or ASTM-D 1638.

III. Testing of the adhesives

After conditioning at 23°C, samples are tested as follows:

Tensile shear strength (TSS) was determined by bonding beechwood test specimens stored at 23°C/50% relative air humidity with a single overlap and measuring the tensile shear strengths after 3 days using a tensile shear tester (50 mm/min.).

Setting time was determined by preparing test specimens in the same way as for the tensile shear test and measuring the TSS after different times. When the TSS measures about 1 MPa, the time which has elapsed up to that point corresponds to the setting time.

Stability in storage was determined by storing samples of the adhesives in closed vessels at 40°C and measuring the viscosity at 23°C after certain time intervals using a Brookfield viscosimeter.

The results are set out in the Table and show that 1-C reactive PUR adhesives based on aliphatic polyisocyanates which have acceptable cure times and storage lives are obtained with the catalysts according to the invention. Where known catalysts are used, either the cure time or the storage life is acceptable, but not both.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table

		Examples									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Polyisocyanate a) TIHC b) Desmodur DA	75.0	80.5	79.5	83.8	87.2	83.1	78.5	62.7	79.8	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85.4
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Polyol a) PEG 400 b) PPG 400 c) Poly THF 650 d) Desmophen C200	11.4	19.5	18.5	11.2	2.8	-	-	-	12.2	-	-
	5.6	-	-	-	-	11.9	-	-	-	10.3	-
	-	-	-	-	-	-	16.5	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	32.3	-	-	-
3. Catalyst a) DBTL b) BHPA	-	0.03	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.3	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table

		Examples									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
4. Additives											
a) Aerosil 200	8.0	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	
b) Carbon black	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Properties											
1. Setting time [mins.] Wood/wood	1700	780	20	10	5	12	-	-	10	-	
2. Tensile shear strength in [N/mm ²] Wood/wood	7.3	5.7	-	5.2	4.9	4.8	-	-	8.1	-	
Wood/PVC	5.2	-	-	-	-	-	-	-	4.9	-	
Wood/Alu	3.5	-	-	-	-	-	-	-	3.9	-	
PMMA/PMMA	4.2	-	-	-	-	-	-	-	4.1	-	
3. Storage stability	Good*	Good*	Poor**	Good*	Good*	Good*	Good*	Good*	Good*	Good*	

* = Viscosity had increased by less than 30% after 4 months at 40°C

** = Polymerized

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

1. A one-component reactive polyurethane adhesive based on at least one polyisocyanate, at least one oligomer compound inert to isocyanate groups and at least one catalyst, characterized in that it contains at least one tertiary amine containing at least one functional group for incorporation in the polymer chain as catalyst.
2. A reactive adhesive as claimed in claim 1, characterized by the following functional groups of the tertiary amine: -OH, -SH, -COOH, -NCO, -NH₂, -NHR, where R is an alkyl group containing 1 to 25 carbon atoms.
3. A reactive adhesive as claimed in claim 1 or 2, characterized by 1 to 30 and more particularly 2 to 10 g reactive tertiary amine per 100 g prepolymer.
4. A reactive adhesive as claimed in claim 1, 2 or 3, characterized by higher homologs of MDI (polymer-MDI) or aliphatic polyisocyanates, more particularly trimerized diisocyanates and above all trimerized HDI, as the main quantitative component of the polyisocyanates.
5. A reactive adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 4, characterized by polyether and/or polyester polyols as the polyols.
6. A reactive adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 5, characterized by a medium to paste-like viscosity and, more particularly, a medium to thick viscosity at the application temperature.
7. A reactive adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 6, characterized by a change in viscosity of -50 to +100% and, more particularly, -30 to +50%, based on the starting viscosity, when the adhesive is stored for 4 months at 40°C in the absence of moisture.
8. A reactive adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 7, characterized by an NCO content of 0.5 to 20 g NCO per 100 g adhesive.
9. A process for the production of the adhesive claimed in at least one of claims 1 to 8, characterized in that the reaction is controlled in such a way that low-monomer end products are obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. The use of the adhesive claimed in at least one of claims 1 to 8 as an adhesive, coating composition or sealant, more particularly as a multipurpose adhesive (household adhesive), assembly adhesive, structural adhesive, paper and packaging adhesive, film lamination adhesive or hotmelt adhesive.

THIS PAGE BLANK (USPTO)